

EFEITO DA COMPATIBILIZAÇÃO NA VISCOSIDADE DAS BLENDDAS PET/PEAD

MARQUES SANTOS, Raquel^{1D}, BENTO CIPRIANO, Pâmela², CANEDO, Eduardo Luis³

¹Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), Campina Grande, Paraíba, raquelmarquesdossantos7@gmail.com.

²Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), Campina Grande, Paraíba, pamufcg@gmail.com.

³Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), Campina Grande, Paraíba, ecanedo2004@yahoo.com.

RESUMO

O objetivo desta contribuição é estudar o efeito da compatibilização e aditivação em blendas de PET/PEAD por reometria de torque. Misturas com PET virgem e reciclada e HDPE nas proporções 1:3, 1:1 e 3:1 foram processadas em misturador interno de laboratório. Misturas sem aditivo, bem como misturas compatibilizadas com polietileno modificado com anidrido maleico, aditivado com Joncryl (oligômero epóxi multifuncional), e simultaneamente compatibilizadas e aditivadas, foram testadas em termos do torque no último estágio do processo de mistura. Tanto a compatibilização clássica (PE-g-MA) quanto a adição de Joncryl resultaram em aumentos significativos na viscosidade, e a combinação de compatibilização/aditivação mostrou um efeito sinérgico. O efeito foi particularmente significativo nas blendas preparadas com PET reciclado.

Palavras-chave: PET; PEAD; blendas; reometria de torque

1. INTRODUÇÃO

Politereftalato de etileno (PET) e poliolefinas (PO) como polietileno de alta densidade (PEAD), polietileno de baixa densidade (PEBD) e polipropileno (PP) são os termoplásticos mais largamente utilizados como materiais de embalagem (garrafas, recipientes, filmes, etc.) e por esta razão, misturas de PET/PO representam uma parte significativa dos resíduos pós-consumo. A produção de artefatos a partir destes resíduos é uma tarefa desafiadora, porque os mesmos são imiscíveis entre si e as propriedades de suas blendas não compatibilizadas são insatisfatórias.¹

A compatibilidade de misturas poliméricas heterogêneas pode ser aumentada por vários métodos, incluindo processos reativos e não reativos. Normalmente, a compatibilidade é promovida pela presença de copolímeros, em bloco ou enxertados, cujos segmentos podem dar origem a interações físicas e/ou químicas com os componentes da mistura, com o efeito de reduzir a tensão interfacial e melhorar a dispersão de fase e a adesão através de interpenetração e emaranhado na interface polímero/polímero.² Vários estudos sobre a compatibilização de misturas de PET e PO têm sido publicados.³⁻⁵ Os agentes ou grupos funcionais reativos mais utilizados para a compatibilização de PET e PO são ácido acrílico, anidrido maleico e grupos epóxi, que reagem com os grupos terminais carboxila ou hidroxila do PET. Estudo recente tem mostrado que aditivos funcionais, os chamados “extensores de cadeia”, que são moléculas com propriedades funcionais que podem ser adicionadas a polímeros de condensação degradados para reconectar as cadeias poliméricas que foram quebradas durante a degradação térmica, oxidativa e/ou hidrolítica podem ser usados não só para aumentar a massa molar e resistência do fundido de polímeros degradados, mas também para atuar como compatibilizante reativo de misturas poliméricas. Misturas poliméricas compatibilizadas com extensores de cadeia epóxídicos (Joncryl) foram, por exemplo, poliácido láctico (PLA)/poliamida 6 (PA6) e poliácido láctico (PLA)/amido termoplástico (TPS).⁶

Estudos sobre compatibilização de misturas de PET/PEAD pelo uso de extensores de cadeia a base de compostos epoxídicos (Joncryl) não foram reportados até o momento. O objetivo deste trabalho é avaliar a influência de um oligômero multifuncional epoxídico (Joncryl - POLYAD PR 002), comercializado como extensor de cadeia para poliésteres, na compatibilização de misturas de PET/PEAD, obtidas a partir de PET virgem (PETV), PET pós-consumo (PETC) e PEAD virgem.

2. METODOLOGIA

Polietileno de alta densidade (PEAD) JV060U foi fornecido pela Braskem, O politereftalato de etileno virgem (PETV) Cleartuf Turbo foi fornecido pela M&G Poliéster. O PET pós-consumo (PETR) utilizado neste estudo é proveniente de embalagens de refrigerante (garrafas) incolores do estado da Paraíba e foi fornecido pela empresa DEPET/PB/Brasil na forma de flakes. O polietileno exertado com anidrido maleico (PE-g-MA) foi fornecido pela Chemtura, de nome comercial Polybond 3009. O aditivo epoxídico multifuncional Polyad PR 002 (blenda de Joncryl 4368 e Joncryl 4370) foi fornecido pela BASF na forma de grânulos.

O PETV e PETR foram secos em estufa antes do processamento a 130°C por 6 horas. O PEAD, o compatibilizante e o aditivo extensor de cadeia foram usados como recebidos. As amostras foram processadas em um misturador interno de laboratório Haake Rheomix 3000 com rotores de alta intensidade tipo *roller* operado à velocidade nominal (N) de 60 rpm por um tempo de processamento (t_p) de 15 minutos, com a parede da câmara de processamento mantida à temperatura constante (T_0) de 265°C. A metodologia utilizada na caracterização por reometria de torque descrita nesta seção está baseada nos modelos desenvolvidos por Alves *et al*⁸⁻¹⁷ e aplicados para o estudo de polímeros aditivados, blendas e compósitos de matriz polimérica.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Durante o processamento de sistemas poliméricos (polímeros puros, blendas e compósitos de matriz polimérica) no misturador interno de laboratório, durante o estágio terminal (processamento do polímero fundido), o torque Z é proporcional à viscosidade do fundido η , que depende exponencialmente da temperatura T no interior da câmara de processamento. O efeito da temperatura pode ser eliminado definindo um torque ajustado Z^* :

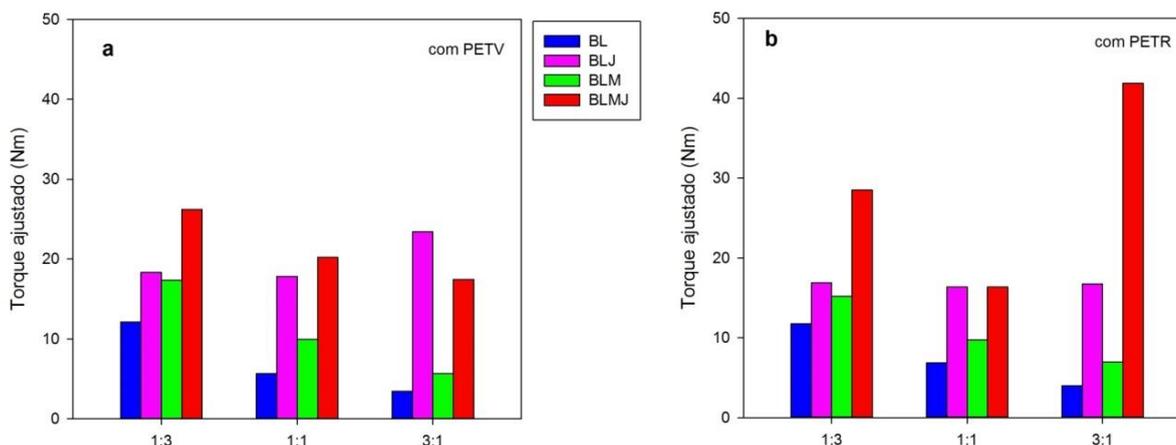
$$Z^* = Z \exp\{+\beta(T - T^*)\}$$

onde β é o coeficiente de temperatura da viscosidade (determinado experimentalmente com parte deste trabalho) e T^* é uma temperatura de referência arbitrária.

A compatibilização e incorporação de um aditivo extensor de cadeia nas blendas PEAD/PET afeta sua microestrutura, que se reflete parcialmente na mudança da viscosidade do fundido em relação às blendas sem compatibilizar e/ou aditivar. Corresponde, portanto, estudar o efeito da compatibilização e aditivação no torque terminal observado nos testes de preparação das blendas.

A Figura 1 apresenta o efeito da aditivação e da compatibilização no torque médio ajustado Z^* , avaliado nos último 3 minutos de processamento (12 a 15 min). Os resultados obtidos mostram o efeito dramático da aditivação e compatibilização no torque ajustado – isto é, diretamente na viscosidade da blenda no estado fundido e na massa molar média ponderal dos componentes.

Figura 1: Efeito do aditivo e do compatibilizante no torque ajustado médio nas blendas PEAD/PETV (a) e PEAD/PETR (b).



4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A incorporação do *agente compatibilizante* (10% PE-g-MA) – blendas BLM – aumentou moderada, mas significativamente, o torque ajustado. Observam-se incrementos na faixa de 30% a 75% em relação à blenda não compatibilizada. Esses aumentos são praticamente independentes da composição da blenda (da proporção PET:PEAD e do tipo de PET, virgem ou reciclado). A incorporação do *aditivo extensor de cadeia* (1 phr Joncryl) – blendas BLJ – aumentou muito significativamente o torque ajustado. Aumentos entre 50% e 500% em relação à blenda prístina são observados. Os incrementos dependem da composição da blenda, sendo maiores quanto maior é o teor de PET, indicando que o aditivo atua sobre o poliéster, não sobre a poliolefina. O efeito do aditivo é significativamente maior nas composições preparadas com PETV do que em aquelas que contém PETR. A incorporação conjunta de compatibilizante e aditivo – blendas BLMJ – aumentou ainda mais a viscosidade do sistema: 125% a 950% em relação às blendas sem compatibilizar e sem aditivar. Este aumento é maior que a soma dos efeitos independentes de compatibilizante e aditivo, revelando o efeito *sinérgico* entre ambos. Porém, o efeito conjunto é maior nas blendas com PETR do que em aquelas que com PETV. Estes resultados mostram claramente a *eficiência do compatibilizante e do aditivo* nas blendas PEAD/PET.

5. REFERÊNCIAS

1. H. T. Chiu; Y. K. Hsiao *J. Polym. Res.* 2006, 13, 153.
2. M. Xanthos; S. Dagli *Polym. Eng. Sci.* 1991, 31, 929.
3. D. H. Kim *J. Appl. Polym. Sci.* 2000, 78, 1017.
4. A. Pawlak *J. Appl. Polym. Sci.* 2002, 86, 1473.
5. M. Pracella *Macromol. Chem. Phys.* 2002, 203, 1473.
6. Y. Zhang J; *Polym. Environ.* 2012, 20, 315.
7. T. S. Alves; S. M. L. Silva; L. H. Carvalho; E. L. Canedo *Polym. Test.* 2016, 50, 4.
8. A. R. M. Costa; T. G. Almeida; L. H. Carvalho; E. L. Canedo *Polym Test* 2015, 42, 115.
9. I. S. Duarte; E. L. Canedo; S. M. L. Silva *Polym. Degrad. Stabil.* 2016, 124, 26.
10. A. A. Tavares; D. S. Andrade; S. M. L. Silva; E. L. Canedo *Polym. Test.* 2016, 50, 26.
11. T. G. Almeida; A. R. M. Costa; L. H. Carvalho; E. L. Canedo *Polym. Test.* 2016, 55, 204.
12. V. A. D. Marinho; M. B. C. Vitorino; L. H. Carvalho; E. L. Canedo *Polym. Test.* 2017, 58, 166.
13. P. S. Lima; D. S. Andrade; E. L. Canedo; S. M. L. Silva *J. Mat. Res.(UK)* 2017, 32, 775.
14. G. A. M. Falcão; T. G. Almeida; L. H. Carvalho; E. L. Canedo *Polym. Bull.* 2017, 74, 4423.
15. A. R. M. Costa; L. T. A. Reul; L. H. Carvalho; E. L. Canedo *Polym. Test.* 2018, 69, 266
16. L. T. A. Reul; C. A. B. Pereira; F. M. Sousa; R. M. Santos; L. H. Carvalho; E. L. Canedo, *Polym. Compos.* 2018, DOI: 10.1002/pc.24861.
17. J. C. Lima; J. C. Sousa; S. A. Arruda; Y. M. B. Almeida; E. L. Canedo *Polym. Compos.* 2018, DOI: 10.1002/pc.24951.